



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 490 819 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **91810944.8**

(51) Int. Cl.⁵: **D06P 1/642, D06P 1/651**

(22) Anmeldetag: **05.12.91**

(30) Priorität: **13.12.90 CH 3945/90**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.06.92 Patentblatt 92/25

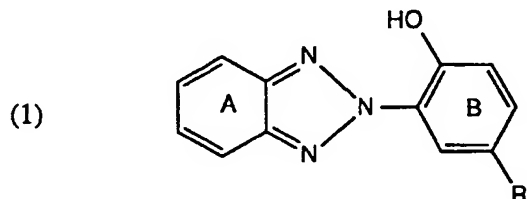
(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI SE

(71) Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

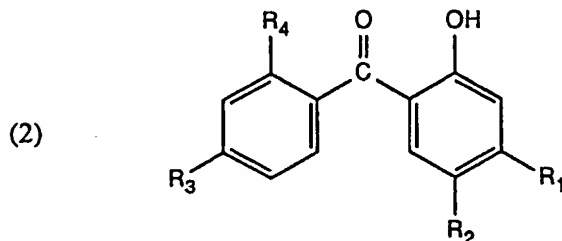
(72) Erfinder: **Jöllenneck, Martin, Dr.**
Guntramstrasse 39
W-7800 Freiburg (DE)
Erfinder: **Neukom, Alfred Jonathan**
Schufenholzweg 22
CH-4302 Augst (CH)

(54) **Wässrige Dispersion schwerlöslicher UV-Absorber.**

(57) Wässrige stabile Dispersionen eines Gemisches von schwerlöslichen UV-Absorbern enthaltend
(a) 5 bis 50 Gewichtsprozent eines Gemisches aus einer Benzotriazolverbindung der Formel



und einer 2-Hydroxybenzophenonverbindung der Formel



worin R Halogen, C₁-C₁₂Alkyl, Niederalkoxy, Niederalkoxycarbonyl, Cycloalkyl, Aryl, C₁-C₁₂Alkylaryl oder Arylalkyl bedeutet und die Ringe A und B, unabhängig voneinander, durch Halogen, Hydroxy, Niederalkyl, Niederalkoxy oder Niederalkoxycarbonyl weiter substituiert sein können,

R₁ Wasserstoff, Hydroxy, C₁-C₁₄Alkoxy oder Phenoxy,

R₂ Wasserstoff, Halogen oder Niederalkyl

R₃ Wasserstoff, Hydroxy oder Niederalkoxy und

R₄ Wasserstoff oder Hydroxy bedeuten,

(b) 2 bis 18 Gewichtsprozent in einer anionischen Verbindung und

(c) 0 bis 10 Gewichtsprozent einer nichtionogenen Verbindung.

Diese Dispersionen von UV-Absorbergemischen sind ausgezeichnete Mittel zum Verbessern der Lichtechtheit von Färbungen auf Synthefasern insbesondere Polyesterfasern oder säuremodifizierten Polyesterfasern.

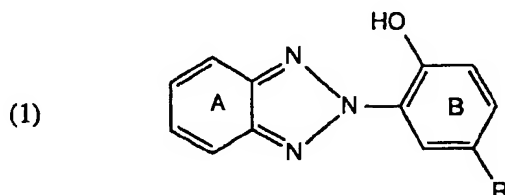
EP 0 490 819 A1

EP 0 490 819 A1

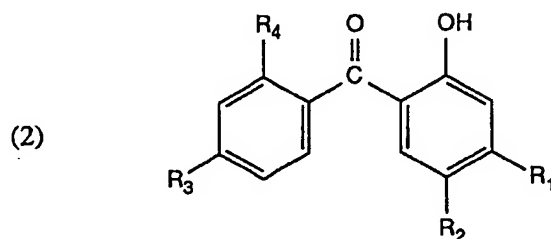
Die vorliegende Erfindung betrifft eine wässrige Dispersion eines Gemisches von schwerlöslichen UV-Absorbern und ihre Verwendung beim Färben von Synthefasern, insbesondere Polyesterfasern oder säuremodifizierten Polyesterfasern.

Die erfindungsgemässe wässrige Dispersion eines Gemisches von schwerlöslichen UV-Absorbern ist dadurch gekennzeichnet, dass sie

(a) 5 bis 50 Gewichtsprozent eines Gemisches aus einer Benzotriazolverbindung der Formel



und einer 2-Hydroxybenzophenonverbindung der Formel



worin R Halogen, C₁-C₁₂Alkyl, Niederalkoxy, Niederalkoxycarbonyl, Cycloalkyl, Aryl, C₁-C₁₂Alkylaryl oder Aralkyl bedeutet und die Ringe A und B, unabhängig voneinander, durch Halogen, Hydroxy, Niederalkyl, Niederalkoxy oder Niederalkoxycarbonyl weiter substituiert sein können,

R₁ Wasserstoff, Hydroxy, C₁-C₁₄Alkoxy oder Phenoxy,

R₂ Wasserstoff, Halogen oder Niederalkyl

R₃ Wasserstoff, Hydroxy oder Niederalkoxy und

R₄ Wasserstoff oder Hydroxy bedeuten,

(b) 2 bis 18 Gewichtsprozent einer anionischen Verbindung und

(c) 0 bis 10 Gewichtsprozent einer nichtionogenen Verbindung enthält.

Vorteilhafterweise enthält die erfindungsgemässe wässrige Dispersion 10 bis 45 Gewichtsprozent der Komponente (a), 3 bis 15 Gewichtsprozent der Komponente (b) und 0-8 Gewichtsprozent der Komponente (c).

Die Verbindungen der Komponente (a) haben zweckmässigerweise eine Partikelgrösse unter 5 µm.

Sowohl die Komponente (a) als auch die Komponenten (b) und (c) können als Einzelverbindung oder in Form eines Gemisches vorhanden sein.

Niederalkyl und Niederalkoxy stellen bei der Definition der Reste der Verbindungen der Formeln (1) und (2) solche Gruppen oder Gruppenbestandteile dar, die 1 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Kohlenstoffatome aufweisen. Beispiele für derartige Gruppen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek. Butyl, Amyl, Isoamyl oder tert. Amyl bzw. Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, Isobutoxy oder tert. Butoxy.

C₁-C₁₂Alkyl sind z.B. Ethyl, Amyl, tert. Octyl, n-Dodecyl und vorzugsweise Methyl, sec. Butyl oder tert. Butyl.

Halogen bedeutet beispielsweise Fluor, Brom oder vorzugsweise Chlor.

Stellt der Substituent in den Formeln (1) und (2) eine Alkylgruppe dar, so kann diese geradkettig oder verzweigt sein. Beispiele solcher Alkylreste sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sek. Butyl, tert. Butyl, Amyl, Isoamyl, tert. Amyl, n-Hexyl, 2-Ethylhexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Isooctyl, n-Nonyl, Isononyl oder n-Dodecyl.

Beispiele für Cycloalkyl in der Bedeutung von R sind Cyclopentyl, Cycloheptyl oder vorzugsweise Cyclohexyl. Die Cycloalkylreste können einen oder mehrere C₁-C₄Alkylreste, vorzugsweise Methylgruppen, enthalten und weisen insgesamt 5 bis 10 Kohlenstoffatome auf.

Für R in Formel (1) bedeutet "Aryl" zweckmässigerweise Phenyl. Der Aryl-, insbesondere Phenylrest, kann durch Halogen, Niederalkyl wie Methyl oder Niederalkoxy, zum Beispiel Methoxy, einfach oder zweifach

EP 0 490 819 A1

substituiert sein.

R als Alkylaryl bedeutet vorteilhafterweise Alkylphenyl und der Alkylrest befindet sich vorzugsweise in para-Stellung. Die Alkylreste im Alkylphenyl können Methyl, Ethyl, Isopropyl, Butyl, Hexyl, n-Octyl, tert-Octyl, n-Nonyl, Iso-Nonyl, Decyl oder Dodecyl sein.

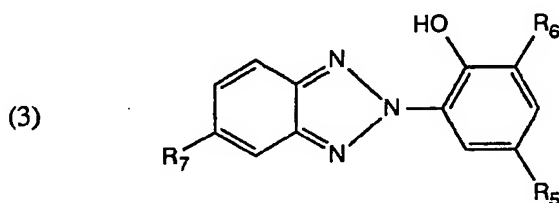
R in der Bedeutung von Aralkyl weist vorteilhafterweise insgesamt 7 bis 9 Kohlenstoffatome auf und steht in der Regel für Benzyl, α -Methylbenzyl, α,α -Dimethylbenzyl, β -Phenethyl, α -Tolylethyl oder Phenisopropenyl.

Der Ring A ist vorzugsweise in 5-Stellung durch Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiert. Vorteilhafterweise kann der Ring A einen weiteren Substituenten, wie z.B. Halogen oder Methyl in 6-Stellung aufweisen.

Der Benzolring B ist ebenfalls vorzugsweise in Nachbarstellung zur Hydroxylgruppe z.B. durch Halogen oder Niederalkyl weitersubstituiert.

In der Formel (2) bedeuten C_1 - C_{14} Alkoxy z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, n-Butoxy, Octyloxy, Dodecyloxy oder Tetradecyloxy.

Praktisch wichtige Benzotriazolverbindungen der Komponente (a) entsprechen der Formel



worin R_5 Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy und

R_6 und R_7 , unabhängig voneinander, je Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy bedeuten.

Unter den Benzotriazolverbindungen sind diejenigen, in denen R_5 Niederalkyl wie Methyl oder tert-Butyl, R_6 Wasserstoff oder Niederalkyl und R_7 Wasserstoff, Chlor oder Methyl bedeuten, bevorzugt.

Im Vordergrund des Interesses stehen 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-3',5'-dimethylphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-tert-butylphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-3'-tert-butyl-5'-methylphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-tert-butylphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-tert-amylphenyl)-benzotriazol oder 2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-tert-butylphenyl)-benzotriazol.

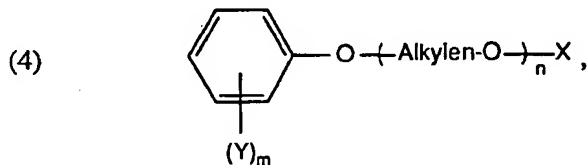
Praktisch wichtige 2-Hydroxybenzophenonverbindungen gemäss Formel (2) sind solche, bei denen R_1 Hydroxy oder C_1 - C_{14} Alkoxy und R_2 , R_3 und R_4 Wasserstoff bedeutet.

Beispiele für 2-Hydroxybenzophenonverbindungen der Formel (2) sind das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octyloxy, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy- und 5-Chlor-Derivat.

Die als UV-absorbierenden bekannten Benzotriazolverbindungen der Formeln (1) und (3) sind zum grössten Teil in der FR-A-1 195 307 beschrieben.

Die erfindungsgemässe Dispersion enthält die Verbindungen der Formeln (1) und (2) in einem Verhältnis (1):(2) von 30:1 bis 1:30, vorzugsweise 10:1 bis 1:10. Besonders bevorzugt sind Mischungsverhältnisse von 1:5 bis 5:1, wobei der Gewichtsanteil der Verbindung der Formel (1) kleiner als 20% ist.

Komponenten (b) sind anionische Dispergatoren, wie etwa Verbindungen, die aus der Gruppe der (ba) sauren Ester oder deren Salze von Alkylenoxidaddukten der Formel



worin X den Säurerest einer anorganischen, Sauerstoff enthaltenden Säure, wie z.B. Schwefelsäure oder vorzugsweise Phosphorsäure oder auch den Rest einer organischen Säure,

Y C_1 - C_{12} Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeuten,

"Alkylen" für den Ethylen- und/oder Propylenrest steht,

m 1 bis 4 und n 4 bis 50 sind,

(bb) Polystyrolsulfonate,

(bc) Fettsäureterauride,

EP 0 490 819 A1

(bd) alkylierten Diphenyloxid-mono- oder di-sulfonat ,

(be) Sulfonate von Polycarbonsäureestern,

(bf) mit einer organischen Dicarbonsäure oder einer anorganischen mehrbasischen Säure in einen sauren Ester übergeführten Anlagerungsprodukte von 1 bis 60, vorzugsweise 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettamine, Fettamide, Fettsäuren oder Fettalkohole je mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen

oder an drei- bis sechswertige Alkanole mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen,

(bg) Ligninsulfonate und

(bh) Formaldehyd-Kondensationsprodukte ausgewählt sind.

Der Säurerest X in Formel (4) leitet sich beispielsweise von niedermolekularen Dicarbonsäuren ab, wie z.B. von Maleinsäure, Bernsteinsäure oder Sulfobernsteinsäure und ist über eine Esterbrücke mit dem Alkylendioxidteil des Moleküls verbunden. Insbesondere leitet sich X jedoch von anorganischen mehrbasischen Säuren, wie Schwefelsäure oder insbesondere Orthophosphorsäure ab.

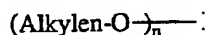
Stellt der Substituent Y in Formel (4) eine Alkylgruppe dar, so kann sie geradkettig oder verzweigt sein. Beispiele solcher Alkylreste sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sek. Butyl, tert. Butyl, Amyl, Isoamyl, tert. Amyl, n-Hexyl, 2-Ethylhexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Isooctyl, n-Nonyl, Isononyl oder n-Dodecyl.

Y in der Bedeutung von Alkyl weist vorteilhafterweise insgesamt 7 bis 9 Kohlenstoffatome auf und steht in der Regel für Benzyl, α -Methylbenzyl, α,α -Dimethylbenzyl, β -Phenethyl, α -Tolyloethyl oder Phenisopropyl.

Der Substituent Y in Formel (4) ist vorteilhafterweise C_4 - C_{12} Alkyl, Benzyl, vorzugsweise C_4 - C_{10} Alkyl oder besonders α -Methylbenzyl.

Der Substituent Y kann auch verschiedene der angegebenen Bedeutungen annehmen.

n ist bevorzugt 6 bis 30, während m vorzugsweise 1 bis 3 ist.



Ketten sind bevorzugt vom Ethylenglykol-, Propylenethylenglykol oder Ethylenpropylenglykol-Typus; besonders bevorzugt ist ersterer.

Die als Komponente (ba) in Frage kommenden sauren Ester der Formel (4) werden hergestellt, indem man Alkylendioxid (Ethylenoxid oder Propylenoxid) an eine definitionsgemäss substituierte Phenolverbindung anlagert und das Anlagerungsprodukt mit einer mehrbasischen Sauerstoffsäure oder einem funktionellen Derivat dieser Säure, wie z.B. Säureanhydride, Säurehalogenide, Säureester oder Säureamide in die sauren Ester überführt. Als Beispiele dieser funktionellen Derivate seien Phosphorpentoxid, Phosphoroxotrichlorid, Chlorsulfonsäure oder Sulfaminsäure genannt. Sowohl die Alkylendioxid-anlagerung als auch die Veresterung können nach bekannten Methoden durchgeführt werden.

Gut geeignete Komponenten (ba) sind saure Ester oder deren Salze eines Polyadduktes von 4 bis 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines Phenols, das mindestens eine C_4 - C_{12} Alkylgruppe, eine Phenylgruppe, eine Tolygruppe, eine α -Tolyloethylgruppe, eine Benzylgruppe, eine α -Methylbenzylgruppe oder eine α,α -Dimethylbenzylgruppe aufweist, wie z.B. Butylphenol, Tributylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Dinonylphenol, α -Phenylphenol, Benzylphenol, Dibenzylphenol, α -Tolyloethylphenol, Dibenzyl-(nonyl)-phenol, α -Methylbenzylphenol, Bis-(α -Methylbenzyl)-phenol oder Tris-(α -methylbenzyl)-phenol, wobei diese sauren Ester einzeln oder in Mischung verwendet werden können.

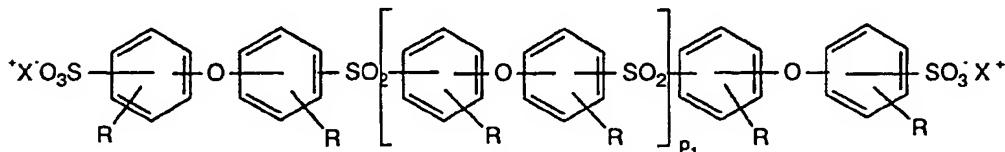
Als Beispiele für die unter (bc) bis (bh) erwähnten anionischen Verbindungen seien genannt:

– als Komponente (bc) z.B. Verbindungen der Formel



worin R C_{11} - C_{17} Alkyl ist (vgl. z.B. US-A-4 219 480)

– als Komponente (bd) z.B. Verbindungen der Formel (6)



worin R C_{10} - C_{18} Alkyl,

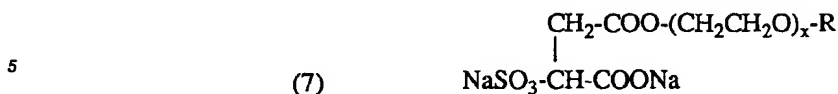
X Wasserstoff oder Alkalimetall und

p_1 0 bis 6 bedeuten.

– als Komponente (be) z.B. Dihexylsulfosuccinate, Di-2-ethylhexylsulfosuccinate, Di-octylsulfosuccinate,

EP 0 490 819 A1

Sulfosuccinamide oder Verbindungen der Formel



worin R C₈-C₁₈Alkyl oder Alkylphenol mit 4 bis 12 C-Atomen im Alkylteil und x 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 4 bedeuten.

– als Komponente (bf) mit z.B. Maleinsäure, Malonsäure, Sulfobemsteinsäure und vorzugsweise o-Phosphorsäure oder insbesondere Schwefelsäure in einen sauren Ester übergeführten Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid an Fettamine, Fettamide, Fettsäuren oder Fettalkohole oder 3-6-wertige Alkanole;

– als Komponente (bh) z.B. Kondensationsprodukte von Ligninsulfonaten und/oder Phenol und Formaldehyd, Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit aromatischen Sulfonsäuren, wie Kondensationsprodukte von Ditolyethersulfonaten und Formaldehyd, Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfonsäure und/oder Naphthol- oder Naphthylaminsulfonsäuren mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte von Phenolsulfonsäuren und/oder sulfoniertem Dihydroxydiphenylsulfon und Phenolen bzw. Kresolen mit Formaldehyd und/oder Harnstoff sowie Kondensationsprodukte von Diphenyloxid-disulfonsäure-Derivaten mit Formaldehyd in Betracht.

Bei der erfindungsgemässen wässrigen Dispersion wird als Komponente (b) vorzugsweise die Komponente (bh) eingesetzt. Ganz besonders bevorzugte Verbindungen sind dabei

– Kondensationsprodukte von Ditolyethersulfonaten und Formaldehyd wie sie z.B. in US-A-4,386,037 beschrieben sind,

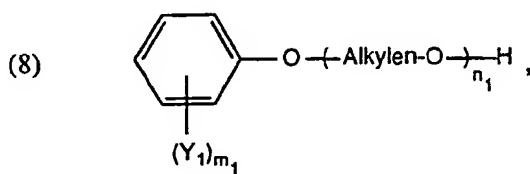
– Kondensationsprodukte von Phenol und Formaldehyd mit Ligninsulfonaten, wie sie z.B. in US-A-3,931,072 beschrieben sind

– Kondensationsprodukte von Naphthol-(2)-sulfonsäure-6, Kresol, Natriumbisulfit und Formaldehyd [vgl. FIAT-Report 1013 (1946)], und

– Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfonsäure mit Formaldehyd, wie sie z.B. in wie sie z.B. in US-A-4,202,838 beschrieben sind.

Der Säurerest der anionischen Verbindungen liegt in der Regel in Salzform, d.h. als Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsalz vor. Beispiele für solche Salze sind Lithium-, Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Trimethylamin-, Ethanolamin-, Diethanolamin- oder Triethanolaminsalze.

Als Komponente (c) sind die Verbindungen zu nennen, welche aus der Gruppe der (ca) Alkylenoxidaddukte der Formel



worin Y₁ C₁-C₁₂Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet,

"Alkylen" für den Ethylen- und/oder Propylenrest steht und m₁ 1 bis 4 und n₁ 4 bis 50 sind

(cb) Alkylenoxidaddukte an

(cba) gesättigte oder ungesättigte 1-6-wertige aliphatische Alkohole,

(cbb) Fettsäuren,

(cbc) Fettamine,

(cbd) Fettamide,

(cbe) Diamine,

(cbf) Sorbitanester,

(cc) Alkylenoxid-Kondensationsprodukt (Blockpolymerisate)

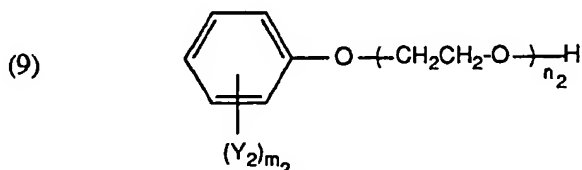
(cd) Polymerisate von Vinylpyrrolidon, Vinylacetat oder Vinylalkohol und

(ce) Co- oder Terpolymere von Vinylpyrrolidon mit Vinylacetat und/oder Vinylalkohol, ausgewählt sind.

Gut geeignete Komponenten (ca) sind Polyaddukte von 4 bis 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines Phenols, das mindestens eine C₄-C₁₂Alkylgruppe, eine Phenylgruppe, eine Tolygruppe, eine α-Tolyethygruppe, eine

EP 0 490 819 A1

Benzygruppe, eine α -Methylbenzygruppe oder eine α,α -Dimethylbenzygruppe aufweist, wie z.B. Butylphenol, Tributylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Dinonylphenol, o-Phenylphenol, Benzylphenol, Dibenzylphenol, α -Tolyethylphenol, Dibenzyl-(nonyl)-phenol, α -methylbenzylphenol, Bis-(α -Methylbenzyl)-phenol oder Tris-(α -methylbenzyl)-phenol, wobei diese Addukte einzeln oder in Mischung verwendet werden können.
 5 Bevorzugt sind Ethenoxidaddukte der Formel



worin Y_2 C_4 - C_{12} Alkyl, Phenyl, Toly, Toly- C_1 - C_3 Alkyl oder Phenyl- C_1 - C_3 Alkyl, wie z.B. α -Methyl- oder α,α -Dimethylbenzyl bedeutet, und m_2 1 bis 3 und n_2 4 bis 40 sind.

Die nichtionogene Komponente (cb) ist vorteilhafterweise

– ein Alkylenoxidanlagerungsprodukt von 1 bis 100 Mol Alkylenoxid, z.B. Ethenoxid und/oder Propylenoxid an 1 Mol eines aliphatischen Monoalkohols mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen, eines 3- bis 6-wertigen aliphatischen Alkohols oder eines gegebenenfalls durch Alkyl, Phenyl, α -Tolyethyl, Benzyl, α -Methylbenzyl oder α,α -Dimethylbenzyl substituierten Phenols (cba);

– ein Alkylenoxidanlagerungsprodukt von 1 bis 100, vorzugsweise 2 bis 80 Mol Ethenoxid, wobei einzelne Ethenoxideinheiten durch substituierte Epoxide, wie Styroloxid und/oder Propylenoxid, ersetzt sein können, an höhere ungesättigte oder gesättigte Monoalkohole (cba), Fettsäuren (cbb), Fettamine (cbc) oder Fettamide (cbd) mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen;

– ein Alkylenoxidanlagerungsprodukt, vorzugsweise ein Ethenoxid-Propylenoxid-Addukt an Ethylendiamin (cbe);

– ein ethoxyliertes Sorbitanester mit langkettigen Estergruppen, wie z.B. Polyoxyethylen-Sorbitanmonolawat mit 4 bis 20 Ethenoxideinheiten oder Polyoxyethylen-Sorbitantrioleat mit 4 bis 20 Ethenoxideinheiten (cbf).

Bevorzugte Komponenten (cc) sind Ethenoxidaddukte an Polypropylenoxid (sogenannte EO-PO-Blockpolymere) und Propylenoxidaddukte an Polyethylenoxid (sogenannte umgekehrte EO-PO-Blockpolymere).

Die anionischen und nichtionogenen Verbindungen können allein oder untereinander kombiniert zur Anwendung kommen.

Besonders bevorzugt sind Ethenoxid-Propylenoxid-Blockpolymere mit Molekulargewichten der Polypropylenoxidbasis von 1700 bis 4000 und einem Ethenoxidgehalt im Gesamtmolekül von 30–80 %, insbesondere 60–80 %.

Ausser den Komponenten (a), (b) und (c) kann die erfindungsgemässe Dispersion zweckmässig zusätzlich als Komponente (d) ein Stabilisierungs- oder Verdickungsmittel enthalten.

Als Komponente (d) eignen sich insbesondere Carboxylgruppen enthaltende Polymerisate. Diese werden in Form von 0,5 bis 10 %igen, vorzugsweise 0,5 bis 5 %igen wässrigen Lösungen oder Dispersionen, bezogen auf die Lösung oder Dispersion eingesetzt.

Diese Polymerisate stellen vorteilhafterweise polymerisierte ethylenisch ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren von 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Polyacrylsäure oder Polymerisate von Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Teraconsäure, Maleinsäure bzw. deren Anhydrid, Fumarsäure, Citraconsäure oder Mesaconsäure, Copolymerisate aus Olefinen, z.B. Ethen oder Propylen, Diketene, Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern oder Acrylamiden und den vorgenannten Monomeren einschliesslich der Acrylsäure oder Copolymerisate der Acrylsäure mit Methacrylsäure, Methacrylnitril oder Vinylmonomeren, wie z.B. Vinylphosphonsäure, Copolymerisate aus Maleinsäure und Styrol, Maleinsäure und einem Vinylether oder Maleinsäure und einem Vinylester z.B. Vinylacetat oder Copolymere von Vinylpyrrolidon mit Vinylacetat oder Vinylpropionsäure dar.

Die Verdickungsmittel bildenden carboxylgruppenhaltigen Polymerisate können ein Molekulargewicht von 0,5 bis 6 Millionen haben.

Als besonders brauchbare Komponenten (d) haben sich Lösungen von Polyacrylsäure oder auch Copolymerisate aus Acrylsäure und Acrylamid gezeigt, wobei das entsprechende Molekulargewicht von 0,5 bis 6 Millionen schwanken kann. Die Copolymerisate weisen vorteilhafterweise ein Molverhältnis Acrylsäure:Acrylamid von 1:0,8 bis 1:1,2 auf. Als Komponente (d) kann ebenfalls ein teilweise hydrolysiertes Polymaleinsäureanhydrid verwendet werden. Dieses liegt in der Regel teilweise in Form eines wasserlöslichen Salzes vor und besitzt ein Molekulargewicht, das vorzugsweise zwischen 300 und 5000 liegt.

EP 0 490 819 A1

Weitere als Komponente (d) brauchbare Verdickungsmittel sind Polysaccharide wie z.B. Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Methyl- oder Ethylhydroxythylcellulose, Johannisbrotkernmehl oder Stärke, ferner sowie Alginat, Polyethylenglykole, Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylalkohole oder auch feinverteilte Kieselsäure vorzugsweise mit spezifischer Oberfläche von 50 bis 380 m²/g und Schichtsilikate, wie z.B. Bentonite, Bentone, Smekтите, Montmorillonite. Gut geeignet sind auch anionische Heteropolysaccharide, die aus den Monosacchariden Glukose und Mannose und Glucuronsäure gebildet sind.

Die Mengen dieser Zusatzbestandteile (d) liegen im allgemeinen zwischen 0,05 und 8 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 und 4 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte wässrige Dispersion, vor.

Neben den Komponenten (a), (b) und gegebenenfalls (c) oder (d) kann die erfindungsgemässe Dispersion noch zusätzlich Antischaummittel, Konservierungsmittel oder Gefrierschutzmittel enthalten.

Als Antischaummittel können die erfindungsgemässen Dispersionen Silikonöle sowie auch Entschäumer auf der Basis von Tributylphosphat, 2-Ethylhexanol oder Tetramethyl-5-decylidien (=Surfynol) enthalten.

Bevorzugte Antischaummittel sind Alkyldiamide, wobei typische Vertreter Methylenbis-stearinsäureamid, Ethylen-bis-stearinsäureamid oder Ethylen-bis-behensäureamid darstellen.

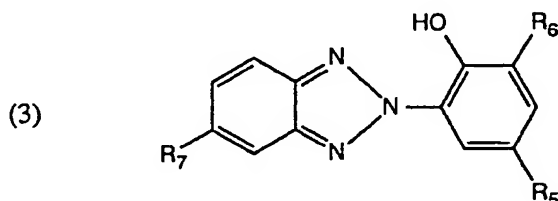
Das Alkyldiamid ist vorzugsweise in einer Menge von 0,2 bis 0,5 Gewichtsprozent in der Dispersion vorhanden.

Als Konservierungsmittel, die in den erfindungsgemässen Dispersionen enthalten sein können, können die verschiedensten handelsüblichen Produkte, wie wässrige Lösungen von Formaldehyd, 6-Acetoxy-2,4-dimethyldioxan, 1,2-Benzisothiazolin-3-on und besonders 2-Chloracetamid in Betracht kommen.

Als Gefrierschutzmittel, die den erfindungsgemässen Dispersionen zur Erhaltung der Fließfähigkeit bei tiefen Temperaturen und zur Verhinderung des Ausfrierens von Wasser zugesetzt werden können, seien Glykole oder Polyole, wie z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol bzw. Glycerin sowie Polyethylenglykole, wie z.B. Di-, Tri- oder Tetraethylenglykol genannt. Ein bevorzugtes Antifrostmittel ist Propylenglykol.

Bevorzugte erfindungsgemässe wässrige Dispersionen enthalten als Komponente (a) ein Gemisch aus einer UV-absorbierenden Benzotriazol- und 2-Hydroxybenzophenonverbindung der Formeln (1) und (2), und als Komponente (b) ein Kondensationsprodukt von Formaldehyd mit einer aromatischen Sulfonsäure.

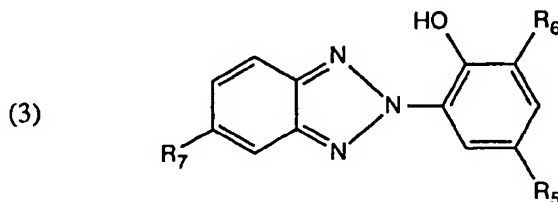
Von ganz besonderem Interesse sind erfindungsgemässe Dispersionen, die als Komponente (a) ein Gemisch aus einer UV-absorbierenden Benzotriazolverbindung der Formel



worin

R₅ Niederalkyl, R₆ Wasserstoff oder Niederalkyl und R₇ Wasserstoff, Chlor oder Methyl bedeuten und einer 2-Hydroxybenzophenonverbindung der Formel (2), in der R₁ C₁-C₁₄Alkoxy bedeutet und als Komponente (b) ein Kondensationsprodukt von Formaldehyd mit einer aromatischen Sulfonsäure enthalten.

Weiterhin von Interesse sind wässrige Dispersionen, die als Komponente (a) ein Gemisch aus einer UV-absorbierenden Benzotriazolverbindung der Formel



und einer 2-Hydroxybenzophenonverbindung der Formel (2), und als Komponente (b) einen sauren Phosphorsäureester oder dessen Salz des Oxalkylierungsproduktes von 6 bis 30 Mol Ethylenoxid an 1 Mol 4-Nonylphenol, Dinonylphenol oder an 1 Mol einer Verbindung ist, die durch Anlagerung von 1 bis 3 Mol Styrol, α -Methylstyrol oder Vinyltoluol an 1 Mol Phenol, Kresol oder Xylenol hergestellt worden ist, enthalten.

EP 0 490 819 A1

Die erfindungsgemässen wässrigen Dispersionen enthalten mit Vorteil, jeweils bezogen auf die gesamte Dispersion

- 5-50 vorzugsweise 10-45 Gewichtsprozent der Komponente (a),
- 2-18 vorzugsweise 3-15 Gewichtsprozent der Komponente (b),
- 5 0-10 vorzugsweise 0-8 Gewichtsprozent der Komponente (c),
- 0-5 vorzugsweise 0,1 bis 4 Gewichtsprozent der Komponente (d),
- 0-8 Gewichtsprozent der weiteren, von der Komponente (b) verschiedenen anionischen Komponente,
- 0-8 Gewichtsprozent der weiteren, von Komponente (c) verschiedenen nichtionogenen Komponente,
- 10 0-2 vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gewichtsprozent Antischaummittel
- 0-1 vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gewichtsprozent Konservierungsmittel
und
- 0-20 Gewichtsprozent Gefrierschutzmittel.

15 Die Herstellung der erfindungsgemässen Dispersion erfolgt zweckmässigerweise, indem man die Benzotriazolverbindung der Formel (1) zusammen mit der 2-Hydroxybenzophenonverbindung der Formel (2) mit einem Dispergiemittel, z.B. dem Kondensationsprodukt von Formaldehyd mit Ditolyethersulfonat oder Naphthalinsulfonsäure und Wasser in einem Mischer anteigt und nach allfälliger Zugabe der erwünschten Zusatzbestandteile wie nichtionogene Tenside (c), weiterer anionischer und/oder nichtionogener Verbindungen einschliesslich der Antischaummittel, Konservierungsmittel und Gefrierschutzmittel 1 bis 30, vorzugsweise 20 1 bis 10 Stunden lang dispergiert. Die Dispergierung wird vorteilhafterweise durch Einwirkung von hohen Scherkräften, z.B. durch Mahlen in einer Kugel-, Sand- oder Perlmühle durchgeführt. Nach dem Mahlen kann eine wässrige Lösung des Stabilisierungsmittels [Komponente (d)] und gewünschtenfalls noch Wasser zugesetzt werden, worauf bis zur gleichmässigen Verteilung gerührt wird.

25 Die erfindungsgemässen Dispersionen zeichnen sich durch gute Transport- und Lagerstabilität aus. Sie sind insbesondere sehr stabil bei höheren Temperaturen bis zu 130°C, wenn sie in Färbebädern eingesetzt werden.

Verwendung findet die erfindungsgemässe Dispersion je nach dem Farbstoff beim Färben von Synthesefasern, insbesondere Polyesterfasern oder auch sauer modifizierten Polyesterfasern enthaltendem Textilmaterial. Das Färbeverfahren wird jeweils in üblicher Weise durchgeführt. Die erfindungsgemässe Dispersion wird 30 in ein wässriges Bad langsam unter Rühren eingetragen, wonach die Flotte nach dem Zusatz des Farbstoffes zum Färben bereitgestellt ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach auch ein Verfahren zum Färben von synthetischem Fasermaterial mit kationischen und Dispersionsfarbstoffen. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass 35 man dieses Material in Gegenwart der erfindungsgemässen wässrigen Dispersion von UV-Absorbergemischen färbt.

Die Einsatzmengen, in denen die erfindungsgemässe Dispersion den Färbebädern zugesetzt wird, bewegen sich von 0,5 bis 10 %, vorzugsweise 1 bis 5 % vom Warengewicht.

40 Als Fasermaterial, insbesondere Textilmaterial, das in Gegenwart der neuen wässrigen Dispersion gefärbt werden kann, sind z.B. Celluloseesterfasern, wie Cellulose-2 1/2-acetatfasern und -triacetatfasern, aromatische Polyamidfasern, die sich z.B. von Poly-(metaphenylen-isophthalamid) ableiten, sauer modifizierte Polyesterfasern und besonders lineare Polyesterfasern zu erwähnen. Dabei werden Celluloseester- und Polyesterfasern bevorzugt mit Dispersionsfarbstoffen und sauer modifizierte Polyesterfasern und aromatische Polyamidfasern bevorzugt mit kationischen Farbstoffen gefärbt.

45 Unter linearen Polyesterfasern sind dabei Synthesefasern zu verstehen, die z.B. durch Kondensation von Terephthalsäure mit Ethylenglykol oder von Isophthalsäure oder Terephthalsäure mit 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan erhalten werden, sowie Mischpolymere aus Terephthal- und Isophthalsäure und Ethylenglykol. Der in der Textilindustrie bisher fast ausschliesslich eingesetzte lineare Polyester besteht aus Terephthalsäure und Ethylenglykol. Sauer modifizierte Polyesterfasern sind beispielsweise Polykondensationsprodukte von 50 Terephthalsäure oder Isophthalsäure, Ethylenglykol und 1,2-Dihydroxy-3-, beziehungsweise 1,3-Dihydroxy-2-(3-natriumsulfopropoxy)-propan, 2,3-Dimethylol-1-(natriumsulfopropoxy)-butan, 2,2-Bis-(3-natriumsulfopropoxyphenyl)-propan oder 3,5-Dicarboxy-benzolsulfonsäure bzw. sulfonierter Terephthalsäure, sulfonierter 4-Methoxybenzolphosphorsäure oder sulfonierter Diphenyl-4,4'-dicarbonsäure.

Die Fasermaterialien können auch als Mischgewebe unter sich oder mit anderen Fasern, z.B. Mischungen aus Polyacrylnitril/Polyester, Polyamid/Polyester, Polyester/Baumwolle, Polyester/Viskose, Polyester/Wolle 55 und Polyester/Polyacrylnitril/Polyamid verwendet werden.

Das zu färbende Textilmaterial kann in verschiedenen Formen verarbeitet sein. Beispielsweise kommen in Betracht: loses Material, Stückware, wie Gewirke oder Gewebe, Garn in Wickel- oder Muff-Form. Letztere

EP 0 490 819 A1

können Wickeldichten von 200 bis 600 g/dm³, insbesondere 400 bis 450 g/dm³, aufweisen.

Die für das erfindungsgemässe Verfahren geeigneten kationischen Farbstoffe können verschiedenen Farbstoffklassen angehören. Insbesondere handelt es sich um die gebräuchlichen Salze, beispielsweise Chloride, Sulfate oder Metallhalogenide, wie z.B. Zinkchloriddoppelsalze von kationischen Farbstoffen, deren kationischer Charakter z.B. von einer Carbonium-, Oxonium-, Sulfonium- oder vor allem Ammoniumgruppe herrührt. Beispiele für solche chromophore Systeme sind Azofarbstoffe, vor allem Monoazo- oder Hydrazonfarbstoffe, Diphenylmethan-, Triphenylmethan-, Methin- oder Azomethinfarbstoffe, Cumarin-, Ketonimin-, Cyanin-, Azin-, Xanthen-, Oxazin- oder Thiazinfarbstoffe. Schliesslich können auch Farbsalze der Phthalocyanin- oder Anthrachinonreihe mit externer Oniumgruppe, beispielsweise einer Alkylammonium- oder Cycloammoniumgruppe sowie Benzo-1,2-pyranfarbsalze, die Cycloammoniumgruppen enthalten, verwendet werden.

Die zum Einsatz kommenden Dispersionsfarbstoffe, die in Wasser nur sehr wenig löslich sind und in der Farbflotte zum grössten Teil in Form einer feinen Dispersion vorliegen, können verschiedenen Farbstoffklassen angehören, beispielsweise den Acridon-, Azo-, Anthrachinon-, Cumarin-, Methin-, Perinon-, Naphthochinonimin-, Chinophthalon-, Styryl- oder Nitrofarbstoffen.

Es können auch Mischungen von kationischen oder Dispersionsfarbstoffen erfindungsgemäss eingesetzt werden.

Die Menge der der Flotte zuzusetzenden Farbstoffe richtet sich nach der gewünschten Farbstärke; im allgemeinen haben sich Mengen von 0,01 bis 10, vorzugsweise 0,02 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das eingesetzte Textilmaterial, bewährt.

Die Farbbäder können je nach dem zu behandelnden Textilmaterial neben den Farbstoffen und der erfindungsgemässen wässrigen Dispersion Oligomereninhibitoren, Faltenfreimittel, Retarder und vorzugsweise Dispergiemittel und Egalisierungsmittel enthalten.

Die Dispergiemittel dienen vor allem zur Erzielung einer guten Feinverteilung der Dispersionsfarbstoffe. Es kommen die beim Färben mit Dispersionsfarbstoffen allgemein gebräuchlichen Dispergatoren in Frage.

Als Dispergiemittel kommen vorzugsweise sulfatierte oder phosphatierte Anlagerungsprodukte von 15 bis 100 Mol Ethylenoxid oder vorzugsweise Propylenoxid an mehrwertige, 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisende aliphatische Alkohole wie z.B. Ethylenglykol, Glycerin oder Pentaerythrit oder an mindestens zwei Aminogruppen oder eine Aminogruppe und eine Hydroxylgruppe aufweisende Amine mit 2 bis 9 Kohlenstoffatomen sowie Alkylsulfonate mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, Alkylbenzolsulfonate mit geradkettiger oder verzweigter Alkylkette mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, wie z.B. Nonyl- oder Dodecylbenzolsulfonat, 1,3,5,7-Tetramethyloctylbenzolsulfonat oder Octadecylbenzolsulfonat, sowie Alkyl-naphthalinsulfonate oder Sulfobornsteinsäureester, wie Natriumdioctylsulfosuccinat, in Betracht.

Besonders günstig haben sich als anionische Dispergiemittel Ligninsulfonate, Polyphosphate und vorzugsweise Formaldehyd-Kondensationsprodukte aus aromatischen Sulfonsäuren, Formaldehyd und gegebenenfalls mono- oder bifunktionellen Phenolen wie z.B. aus Kresol, β -Naphtholsulfonsäure und Formaldehyd, aus Benzolsulfonsäure, Formaldehyd und Naphthalinsulfonsäure, aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd oder aus Naphthalinsulfonsäure, Dihydroxydiphenylsulfon und Formaldehyd erwiesen. Bevorzugt ist das Dinatriumsalz des Di- oder Tri-(6-sulfonaphthyl-2-)methans.

Es können auch Gemische von anionischen Dispergiemitteln zum Einsatz kommen. Normalerweise liegen die anionischen Dispergiemittel in Form ihrer Alkalimetallsalze, Ammoniumsalze oder Aminsalze vor. Diese Dispergiemittel werden vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 8 g/l Flotte verwendet.

Die Färbebäder können auch übliche Zusätze, zweckmässig Elektrolyte wie Salze, z.B. Natriumsulfat, Ammoniumsulfat, Natrium- oder Ammoniumphosphate oder -polyphosphate, Metallchloride oder -nitrate wie Calciumchlorid, Magnesiumchlorid bzw. Calciumnitrat, Ammoniumacetat oder Natriumacetat und/oder Säuren, z.B. Mineralsäuren, wie Schwefelsäure oder Phosphorsäure, oder organische Säuren, zweckmässig niedrigere aliphatische Carbonsäuren, wie Ameisen-, Essig- oder Oxalsäure enthalten. Die Säuren dienen vor allem der Einstellung des pH-Wertes der erfindungsgemäss verwendeten Flotten, der in der Regel 4 bis 6,5, vorzugsweise 4,5 bis 6, beträgt.

Die Färbungen erfolgen mit Vorteil aus wässriger Flotte nach dem Ausziehverfahren. Das Flottenverhältnis kann dementsprechend innerhalb eines weiten Bereiches gewählt werden, z.B. 1:3 bis 1:100, vorzugsweise 1:7 bis 1:50. Die Temperatur, bei der gefärbt bzw. aufgehellt wird, beträgt mindestens 70°C und in der Regel ist sie nicht höher als 140°C. Vorzugsweise liegt sie im Bereich von 80 bis 135°C.

Die Färbungen können aber auch kontinuierlich mittels Niedrigauftragssystemen oder Heisapplikationssystemen erfolgen.

Lineare Polyesterfasern und Cellulosetriacetatfasern färbt man vorzugsweise nach dem sogenannten Hochtemperaturverfahren in geschlossenen und zweckmässigerweise auch druckbeständigen Apparaturen bei Temperaturen von über 100°C, bevorzugt zwischen 110 und 135°C, und gegebenenfalls unter Druck. Als geschlossene Gefässe eignen sich beispielsweise Zirkulationsapparaturen wie Kreuzspul- oder Baumfärbe-

EP 0 490 819 A1

apparate, Haspelkufen, Düsen- oder Trommelfärbemaschinen, Muff-Färbeapparate, Paddeln oder Jigger.

Cellulose-2 1/2-acetatfasern färbt man vorzugsweise bei Temperaturen von 80-85°C. Die Färbung der aromatischen Polyamidfasern oder sauer modifizierten Polyesterfasern wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 80 bis 130°C vorgenommen.

5 Das Färbeverfahren kann so durchgeführt werden, dass man das Färbegut entweder zuerst mit der erfindungsgemässen wässrigen Dispersion kurz behandelt und anschliessend färbt oder vorzugsweise gleichzeitig mit der Dispersion und dem Farbstoff behandelt.

Vorzugsweise lässt man das Färbegut während 5 Minuten bei 60-80°C im Bad, das den Farbstoff, die wässrige Dispersion und gegebenenfalls weitere Zusätze enthält und auf einen pH-Wert von 4,5 bis 5,5 eingestellt ist, vorlaufen, steigert die Temperatur innerhalb von 15 bis 35 Minuten auf 110 bis 135°C, vorzugsweise 125-130°C und belässt die Färbeflotte 15 bis 90 Minuten, vorzugsweise 30 bis 60 Minuten, bei dieser Temperatur.

Die Fertigstellung der Färbungen erfolgt durch Abkühlen der Färbeflotte auf 60 bis 80°C, Spülen der Färbungen mit Wasser und gegebenenfalls durch Reinigung auf übliche Weise im alkalischen Medium unter reduktiven Bedingungen. Die Färbungen werden dann wiederum gespült und getrocknet.

15 Man erhält auf synthetischem Fasermaterial, insbesondere auf linearen Polyesterfasern, gleichmässige und farbkraftige Ausfärbungen, die sich zudem durch gute Lichtechtheit und Reibechtheiten auszeichnen.

In den folgenden Beispielen sind die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente.

Beispiel 1: In einer Sandmühle werden

20 17,5 Teile 2-(2'-Hydroxy-3'-tert.butyl-5'methylphenyl)-5-chlorobenzotriazol

17,5 Teile 2-Hydroxy-4-octyloxy-benzophenon

12,0 Teile eines salzfreien Kondensationsproduktes aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd

25 0,4 Teile Chloracetamid und

52,6 Teile Wasser
gemischt.

Hierauf wird die Mischung mit Quarzsand so lange gemahlen, bis die Partikelgrösse < 5 µm ist, und anschliessend die Dispersion vom Quarzsand abgetrennt.

30 71,4 Teile der erhaltenen Dispersion werden unter Rühren mit 20 Teilen einer 1 %igen wässrigen Lösung eines Biopolymers auf Polysaccharidbasis und 8,6 Teilen Wasser homogenisiert. Man erhält eine lagerstabile Dispersion.

Beispiel 2: In einer Sandmühle werden

35 14,0 Teile 2-(2'-Hydroxy-3'-tert.butyl-5'methylphenyl)-5-chlorobenzotriazol

28,0 Teile 2-Hydroxy-4-octyloxy-benzophenon

11,2 Teile des Natriumsalzes eines Kondensationsproduktes aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd

40 0,4 Teile Chloracetamid und

46,4 Teile Wasser gemischt

Die Mischung wird so lange mit Quarzsand gemahlen, bis die Partikelgrösse < 5 µm ist, und anschliessend die Dispersion vom Quarzsand abgetrennt.

45 71,4 Teile der erhaltenen Dispersion werden unter Rühren mit 15,0 Teilen einer 1 %igen wässrigen Lösung eines Biopolymers auf Polysaccharidbasis und 13,6 Teilen Wasser homogenisiert. Man erhält eine lagerstabile Dispersion.

Beispiel 3: In einer Sandmühle werden

50 14,0 Teile 2-(2'-Hydroxy-3'-tert.butyl-5'methylphenyl)-5-chlorobenzotriazol

21,0 Teile 2-Hydroxy-4-octyloxy-benzophenon

11,2 Teile des Natriumsalzes eines Kondensationsproduktes aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd

0,4 Teile Chloracetamid und

55 53,4 Teile Wasser
gemischt.

Die Mischung wird so lange gemahlen, bis die Partikelgrösse < 5 µm ist und, anschliessend die Dispersion vom Quarzsand abgetrennt.

EP 0 490 819 A1

71,4 Teile der erhaltenen Dispersion werden unter Rühren mit 15,0 Teilen einer 1 %igen wässrigen Lösung eines Biopolymeren auf Polysaccharidbasis und 13,6 Teilen Wasser homogenisiert. Man erhält eine lagerstabile Dispersion.

5 Beispiel 4: In einer Sandmühle werden

14,0 Teile 2-(2'-Hydroxy-3'-tert.butyl-5'-methylphenyl)-5-chlorobenzotriazol

28,0 Teile 2-Hydroxy-4-octyloxy-benzophenon

9,2 Teile eines salzfreien Kondensationsproduktes aus Na-Ditolylethersulfonat und Formaldehyd,

10 0,4 Teile Chloracetamid und

48,4 Teile Wasser

gemischt.

Die Mischung wird mit Quarzsand so lange gemahlen, bis die Partikelgrösse kleiner als 5 µm ist, und anschliessend die Dispersion vom Quarzsand abgetrennt.

15 71,4 Teile der erhaltenen Dispersion werden unter Rühren mit 15,0 Teilen einer 1 %igen wässrigen Lösung eines Biopolymeren auf Polysaccharidbasis und 13,6 Teilen Wasser homogenisiert. Man erhält eine lagerstabile Dispersion.

20 Beispiel 5: In einer Sandmühle werden

14,0 Teile 2-(2'-Hydroxy-3'-tert.butyl-5'-methylphenyl)-5-chlorobenzotriazol

21,0 Teile 2-Hydroxy-4-octyloxy-benzophenon

9,2 Teile des Natriumsalzes eines Kondensationsproduktes von Naphthol-(2)-sulfonsäure-6, Kresol, Natriumbisulfit und Formaldehyd

25 0,4 Teile Chloracetamid und

55,4 Teile Wasser

gemischt.

30 Die Mischung wird mit Quarzsand so lange gemahlen, bis die Partikelgrösse kleiner als 5 µm ist, und anschliessend die Dispersion vom Quarzsand abgetrennt.

71,4 Teile der erhaltenen Dispersion werden unter Rühren mit 15,0 Teilen einer 1 %igen wässrigen Lösung eines Biopolymeren auf Polysaccharidbasis und 13,6 Teilen Wasser homogenisiert. Man erhält eine lagerstabile Dispersion.

35 Beispiel 6: In einer Sandmühle werden

14,0 Teile 2-(2'-Hydroxy-3'-tert.butyl-5'-methylphenyl)-5-chlorobenzotriazol

21,0 Teile 2-Hydroxy-4-octyloxy-benzophenon

40 12,0 Teile des Natriumsalzes eines Kondensationsproduktes von Naphthol-(2)-sulfonsäure-6, Kresol, Natriumbisulfit und Formaldehyd

0,4 Teile Chloracetamid und

52,6 Teile Wasser

gemischt.

45 Die Mischung wird mit Quarzsand so lange gemahlen, bis die Partikelgrösse kleiner als 5 µm ist, und anschliessend die Dispersion vom Quarzsand abgetrennt.

71,4 Teile der erhaltenen Dispersion werden unter Rühren mit 20,0 Teilen einer 1 %igen wässrigen Lösung eines Biopolymeren auf Polysaccharidbasis und 8,6 Teilen Wasser homogenisiert.

50 Man erhält eine lagerstabile Dispersion.

Beispiel 7: In einer Sandmühle werden

17,5 Teile 2-(2'-Hydroxy-3'-tert.butyl-5'-methylphenyl)-5-chlorobenzotriazol

55 17,5 Teile 2-Hydroxy-4-dodecyloxy-benzophenon

12,0 Teile des Natriumsalzes eines Kondensationsproduktes von Ligninsulfonat, Phenol und Formaldehyd

1,0 Teile eines Anlagerungsproduktes von 9 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Nonylphenol

EP 0 490 819 A1

1,0 Teile eines Anlagerungsproduktes von Ethylenoxid an das Anlagerungsprodukt von Propylenoxid an Propylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht des Polypropylenoxidanteils von ca. 2050 und einem Anteil des Polyethylenoxids im Molekülteil von ca. 50%,

0,4 Teile Chloracetamid und

5 50,6 Teile Wasser
gemischt.

Die Mischung wird mit Quarzsand so lange gemahlen, bis die Partikelgrösse $< 5 \mu\text{m}$ ist, und anschliessend die Dispersion vom Quarzsand abgetrennt.

10 71,4 Teile der erhaltenen Dispersion werden unter Rühren mit 20,0 Teilen einer 1 %igen wässrigen Lösung eines Biopolymeren auf Polysaccharidbasis und 8,6 Teilen Wasser homogenisiert.

Man erhält eine lagerstabile Dispersion.

Beispiel 8: In einer Sandmühle werden

15 14,0 Teile 2-(2'-Hydroxy-3'-tert.butyl-5'-methylphenyl)-5-chlorobenzotriazol

21,0 Teile 2-Hydroxy-4-octyloxy-benzophenon

12,0 Teile des mit Triethanolamin neutralisierten Umsetzungsproduktes von Phosphorpentoxid mit einem Oxalkylierungsprodukt mit 18 Ethylenoxideinheiten des Anlagerungsproduktes von 2,5 bis 3 Mol Styrol an 1 Mol Phenol

20 0,4 Teile Chloracetamid und

52,6 Teile Wasser
gemischt.

25 Die Mischung wird mit Quarzsand so lange gemahlen, bis die Partikelgrösse kleiner als $5 \mu\text{m}$ ist, und anschliessend die Dispersion vom Quarzsand abgetrennt.

71,4 Teile der erhaltenen Dispersion werden unter Rühren mit 20,0 Teilen einer 1 %igen wässrigen Lösung eines Biopolymeren auf Polysaccharidbasis und 8,6 Teilen Wasser homogenisiert.

Man erhält eine lagerstabile Dispersion.

30 Beispiel 9: In einer Sandmühle werden

17,5 Teile 2-(2'-Hydroxy-3'-tert.butyl-5'-methylphenyl)-5-chlorobenzotriazol

17,5 Teile 2-Hydroxy-4-dodecyloxy-benzophenon

35 12,0 Teile eines Anlagerungsproduktes von Ethylenoxid an das Anlagerungsprodukt von Propylenoxid an Propylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht des Polypropylenoxidanteils von ca. 3250 und einem Anteil des Polyethylenoxids im Molekülteil von ca. 20%,

0,4 Teile Chloracetamid und

40 52,6 Teile Wasser
gemischt.

Die Mischung wird mit Quarzsand so lange gemahlen, bis die Partikelgrösse kleiner als $5 \mu\text{m}$ ist, und anschliessend die Dispersion vom Quarzsand abgetrennt.

71,4 Teile der erhaltenen Dispersion werden unter Rühren mit 20,0 Teilen einer 1 %igen wässrigen Lösung eines Biopolymeren auf Polysaccharidbasis und 8,6 Teilen Wasser homogenisiert.

45 Man erhält eine lagerstabile Dispersion.

Beispiel 10: In einer Sandmühle werden

14,0 Teile 2-(2'-Hydroxy-3'-tert.butyl-5'-methylphenyl)-5-chlorobenzotriazol

50 24,5 Teile 2,4-Dihydroxy-benzophenon

9,2 Teile eines Kondensationsproduktes aus Ditolythersulfonat und Formaldehyd, Na-Salz

0,4 Teile Chloracetamid und

55 51,9 Teile Wasser
gemischt.

Die Mischung wird mit Quarzsand so lange gemahlen, bis die Partikelgrösse $< 5 \mu\text{m}$ ist, und anschliessend die Dispersion vom Quarzsand abgetrennt.

71,4 Teile der erhaltenen Dispersion werden unter Rühren mit 12,5 Teilen einer 2%igen wässrigen Lösung

EP 0 490 819 A1

ines Biopolymeren auf Polysaccharidbasis und 16,1 Teilen Wasser homogenisiert.
Man erhält eine lagerstabile Dispersion.

Beispiel 11: In einer Sandmühle werden

14,0 Teile 2-(2'-Hydroxy-3'tert.butyl-5'-methylphenyl)-5-chlorobenzotriazol
24,5 Teile 2,4-Dihydroxy-benzophenon
11,3 Teile des Natriumsalzes eines Kondensationsproduktes aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd
0,4 Teile Chloracetamid und
49,8 Teile Wasser
gemischt.

Die Mischung wird mit Quarzsand so lange gemahlen, bis die Partikelgrösse < 5 µm ist, und anschliessend die Dispersion vom Quarzsand abgetrennt.

71,4 Teile der erhaltenen Dispersion werden unter Rühren mit 12,5 Teilen einer 2%igen wässrigen Lösung eines Biopolymeren auf Polysaccharidbasis und 16,1 Teilen Wasser homogenisiert.
Man erhält eine lagerstabile Dispersion.

Beispiel 12: In einer Sandmühle werden

14,0 Teile 2-(2'-Hydroxy-3'tert.butyl-5'-methylphenyl)-5-chlorobenzotriazol
24,5 Teile 2,4-Dihydroxy-benzophenon
12,0 Teile des mit Triethanolamin neutralisierten Umsetzungsprodukts von Phosphorpentoxid mit 18 Ethylenoxideinheiten des Anlagerungsproduktes von 2.5 bis 3 Mol Styrol an 1 Mol Phenol
0,4 Teile Chloracetamid und
49,1 Teile Wasser
gemischt.

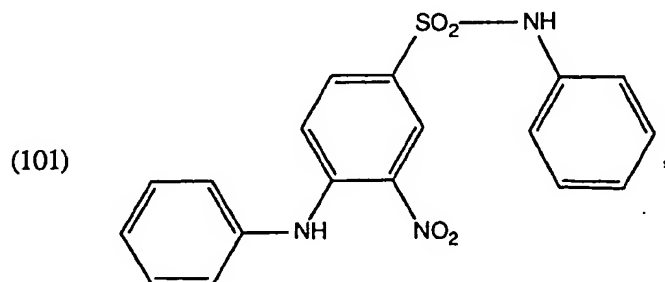
Die Mischung wird mit Quarzsand so lange gemahlen, bis die Partikelgrösse < 5 µm ist, und anschliessend die Dispersion vom Quarzsand abgetrennt.

71,4 Teile der erhaltenen Dispersion werden unter Rühren mit 12,5 Teilen einer 2%igen wässrigen Lösung eines Biopolymeren auf Polysaccharidbasis und 16,1 Teilen Wasser homogenisiert.
Man erhält eine lagerstabile Dispersion.

Applikationsbeispiele:

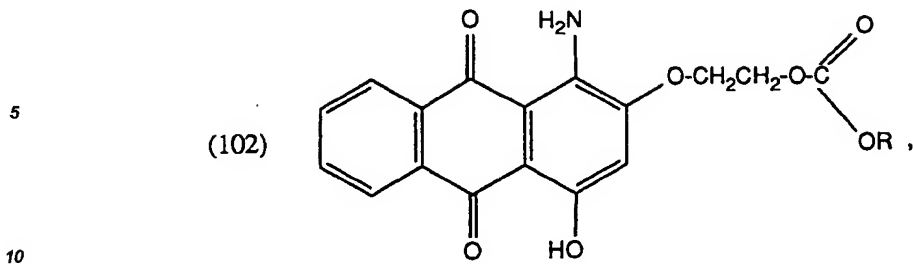
100 g eines Polyestergewirkes (Polyethylenglykolterephthalat) werden in einem HT-Zirkulationsapparat bei 60°C bei einem Flottenverhältnis von 1:10 bei 60°C in 1 Liter eingebracht, welches

2g Ammoniumsulfat,
das Farbstoffgemisch bestehend aus
0,37 % des Farbstoffes der Formel

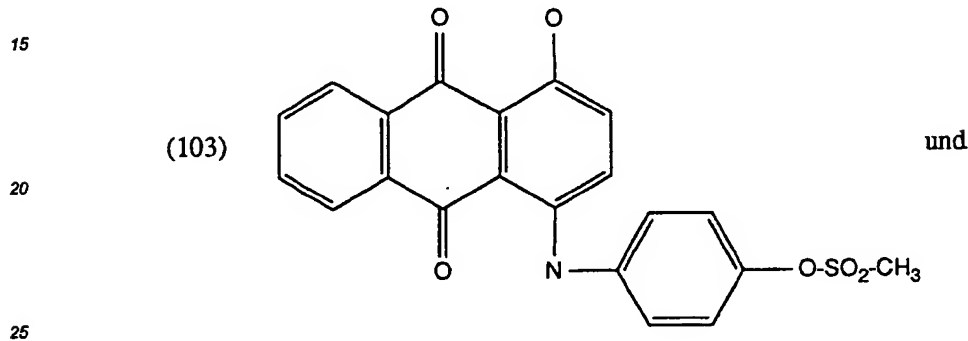


0,067 % des Farbstoffes der Formel

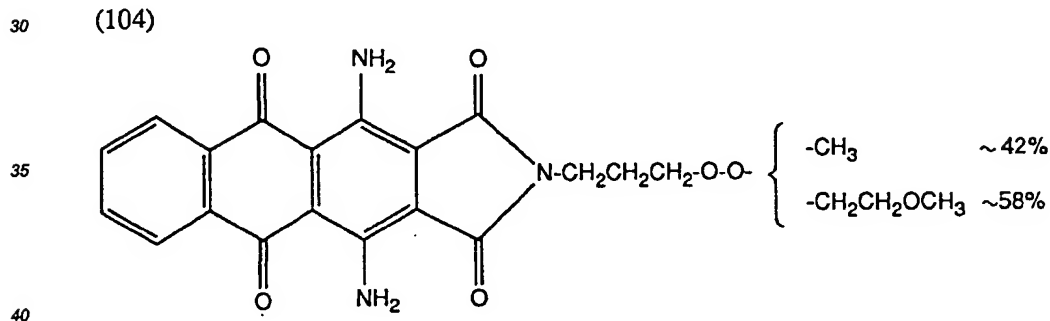
EP 0 490 819 A1



0,01 % des Farbstoffes der Formel



0,013 % des Farbstoffes der Formel



(die Prozentangaben der eingesetzten Farbstoffe beziehen sich auf das Warengewicht)
sowie eine 25%ige wässrige Formulierung eines UV-Absorbergemisches enthält. Mit 85 %iger Ameisensäure wird auf pH 5 eingestellt. Man erhitzt das Färbebad bei ständig zirkulierender Flotte innerhalb von 30 Minuten auf 130°C und färbt 1 Stunde bei dieser Temperatur. Das Färbebad wird dann abgekühlt und das Substrat gespült und wie üblich zur Entfernung von nichtfixiertem Farbstoff mit

5 ml/l Natronlauge 36 Bè und

2 g/l Hydrosulfit conc.

20 Minuten bei 70°C reduktiv gereinigt. Anschliessend wird das Substrat neutralisiert, nochmals gespült und getrocknet.

Die gemäss dieser Rezeptur hergestellten Färbungen (Beispiele 13 bis 25) werden mit den in den Beispielen 2 bis 5 hergestellten Mischformulierungen von UV-Absorbern unter Variation der Konzentrationen auf ihre Lichtechtheiten nach DIN 75.202 (FAKRA), SAE 420 kJ und JASO 400h geprüft.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt:

EP 0 490 819 A1

Tabelle 1:

	UV-Absorber- Formulierung gemäss Beispiel	UV-Absorber- formulierung [%]	Lichtechtheitstest		
			FAKRA 3X	SAE 420 kJ	JASO 400 h
Beispiel 13	*1)	-	3,0	2,0	2,5
Beispiel 14	*2)	1	3,5	2,5	3,0
Beispiel 15	*2)	2	3,5	2,5	3,5
Beispiel 16	*2)	3	3,5	2,5	3,5
Beispiel 17	2 (30%)	0,8	4,0	2,5	3,5
Beispiel 18	2 (30%)	1,6	4,0	3,0	3,5
Beispiel 19	2 (30%)	2,5	4,0	3,0	4,0
Beispiel 20	3 (25%)	1	4,0	2,5	3,5
Beispiel 21	3 (25%)	2	4,0	3,0	4,0
Beispiel 22	3 (25%)	3	4,0	3,0	4,0
Beispiel 23	4 (30%)	0,8	4,0	2,5	4,0
Beispiel 24	4 (30%)	1,6	4,0	3,0	4,0
Beispiel 25	4 (30%)	2,5	4,0	3,0	4,0

*1) ohne UV-Absorber

*2) Handelsübliche UV-Absorberformulierung auf Basis von
2-(2'-Hydroxy-3'tert.butyl-5'methylphenyl)-5-chlorobenzotriazol (25%)

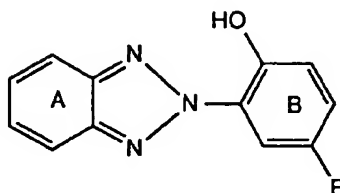
Die Ergebnisse zeigen, dass Färbungen, die unter Verwendung der erfindungsgemässen wässrigen Dispersion von UV-Absorbergemischen hergestellt werden gegenüber Färbungen ohne UV-Absorber (Beispiel 13) und unter Verwendung einer handelsüblichen UV-Absorberformulierung auf Basis von 2-(2'-Hydroxy-3'tert.butyl-5'methylphenyl)-5-chlorobenzotriazol (Beispiel 14) hergestellten Färbungen deutlich bessere Lichtechtheiten aufweisen.

Patentansprüche

1. Wässrige Dispersion von Gemischen schwerlöslicher UV-Absorber, dadurch gekennzeichnet, dass sie (a) 5 bis 50 Gewichtsprozent eines Gemisches aus einer Benzotriazolverbindung der Formel

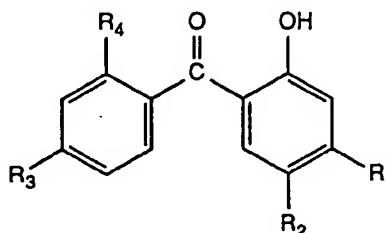
EP 0 490 819 A1

(1)



und einer 2-Hydroxybenzophenonverbindung der Formel

(2)



worin R Halogen, C₁-C₁₂Alkyl, Niederalkoxy, Niederalkoxycarbonyl, Cycloalkyl, Aryl, C₁-C₁₂Alkylaryl oder Aralkyl bedeutet und die Ringe A und B, unabhängig voneinander, durch Halogen, Hydroxy, Niederalkyl, Niederalkoxy oder Niederalkoxycarbonyl weiter substituiert sein können,

R₁ Wasserstoff, Hydroxy, C₁-C₁₄Alkoxy oder Phenoxy,

R₂ Wasserstoff, Halogen oder Niederalkyl

R₃ Wasserstoff, Hydroxy oder Niederalkoxy und

R₄ Wasserstoff oder Hydroxy bedeuten,

(b) 2 bis 18 Gewichtsprozent einer anionischen Verbindung und

(c) 0 bis 10 Gewichtsprozent einer nichtionogenen Verbindung enthält.

2. Dispersion gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Verbindungen der Formeln (1) und (2) in einem Verhältnis (1):(2) von 30:1 bis 1:30 enthält.

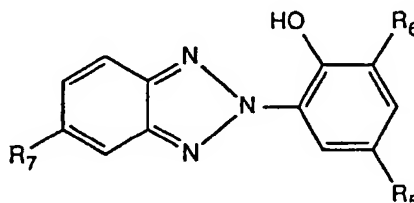
3. Dispersion gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Verbindungen der Formeln (1) und (2) in einem Verhältnis von 1:5 bis 5:1 enthält, wobei der Gewichtsanteil der Verbindung der Formel (1) kleiner als 20% ist.

4. Dispersion gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) der Ring A in 5-Stellung durch Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiert ist.

5. Dispersion gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Benzolring B in Formel (1) in Nachbarstellung zur Hydroxylgruppe durch Niederalkyl oder Halogen weitersubstituiert ist.

6. Dispersion gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Benzotriazolverbindung der Komponente (a) der Formel

(3)



entspricht, worin

R₅ Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy und

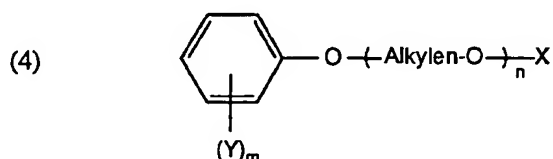
EP 0 490 819 A1

R_6 und R_7 , unabhängig voneinander, je Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy bedeuten.

7. Dispersion gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass R_6 Niederalkyl, R_6 Wasserstoff oder Niederalkyl und R_7 Wasserstoff, Chlor oder Methyl bedeuten.

8. Dispersion gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (2) R_1 Hydroxy oder C_1 - C_{14} Alkoxy und R_2 , R_3 und R_4 Wasserstoff bedeutet.

9. Dispersion gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (b) eine Verbindung aus der Gruppe der
(ba) sauren Ester oder deren Salze von Alkylenoxidaddukten der Formel



worin X den Säurerest einer anorganischen, Sauerstoff enthaltenden Säure, wie z.B. Schwefelsäure oder vorzugsweise Phosphorsäure, oder auch den Rest einer organischen Säure und Y C_1 - C_{12} Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeuten, "Alkylen" für den Ethylenrest und/oder Propylenrest steht, und

m 1 bis 4 und n 4 bis 50 sind,

(bb) Polystyrolsulfonate,

(bc) Fettsäuretauride,

(bd) alkylierten Diphenyloxid -mono- oder di-sulfonate,

(be) Sulfonate von Polycarbonsäureestern,

(bf) mit einer organischen Dicarbonsäure oder einer anorganischen mehrbasischen Säure in einen sauren Ester übergeführten Anlagerungsprodukt von 1 bis 60, vorzugsweise 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettamine, Fettamide, Fettsäuren oder Fettalkohole je mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen oder an drei- bis sechswertige Alkanole mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen,

(bg) Ligninsulfonate und

(bh) Formaldehyd-Kondensationsprodukte

ausgewählt ist.

10. Dispersion gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (b) ein saurer Phosphorsäureester oder dessen Salz des Oxalkylierungsproduktes von 6 bis 30 Mol Ethylenoxid an 1 Mol 4-Nonylphenol, Dinonylphenol oder an 1 Mol einer Verbindung ist, die durch Anlagerung von 1 bis 3 Mol Styrol, α -Methylstyrol oder Vinyltoluol an 1 Mol Phenol, Kresol oder Xylenol hergestellt worden ist.

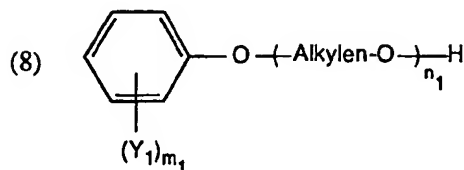
11. Dispersion gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (b) ein Kondensationsprodukt von Formaldehyd mit einer aromatischen Sulfonsäure ist.

12. Dispersion gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (b) ein Kondensationsprodukt von Formaldehyd mit Naphthalinsulfonsäure ist.

13. Dispersion gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (b) ein Kondensationsprodukt von Formaldehyd mit Ditolyethersulfonat ist.

14. Dispersion gemäss einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass sie als fakultative Komponente (c) eine nichtionogene Verbindung aus der Gruppe der
(ca) Alkylenoxidaddukte der Formel

EP 0 490 819 A1



worin Y_1 C_1 - C_{12} Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet,
"Alkylen" für den Ethylenrest oder Propylenrest steht und
 m_1 1 bis 4 und n_1 4 bis 50 sind

(cb) Alkylenoxiaddukte an

(cba) gesättigte oder ungesättigte 1-6-wertige aliphatische Alkohole,

(cbb) Fettsäuren,

(cbc) Fettamine,

(cbd) Fettamide,

(cbe) Diamine,

(cbf) Sorbitanester,

(cc) Alkylenoxid-kondensationsprodukte (Blockpolymerisate)

(cd) Polymerisate von Vinylpyrrolidon, Vinylacetat oder Vinylalkohol, und

(ce) Co- oder Ter-polymere von Vinylpyrrolidon mit Vinylacetat und/oder Vinylalkohol enthält.

15. Dispersion gemäss Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (c) ein Addukt von 6 bis 30 Mol Ethylenoxid an 1 Mol 4-Nonylphenol, an 1 Mol Dinonylphenol oder an 1 Mol von Verbindungen, die durch Anlagerung von 1 bis 3 Mol von Styrolen an 1 Mol Phenol hergestellt werden, ist.

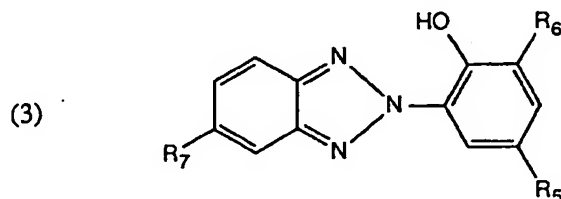
16. Dispersion gemäss einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich als Komponente (d) ein Stabilisierungs- oder Verdickungsmittel enthält.

17. Dispersion gemäss Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (d) ein Polysaccharid ist.

18. Dispersion gemäss einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich ein Konservierungsmittel und/oder ein Gefrierschutzmittel enthält.

19. Dispersion gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente (a) ein Gemisch aus einer UV-absorbierenden Benzotriazol- und 2-Hydroxybenzophenonverbindung der Formeln (1) und (2), und als Komponente (b) ein Kondensationsprodukt von Formaldehyd mit einer aromatischen Sulfonsäure enthält.

20. Dispersion gemäss Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente (a) ein Gemisch aus einer UV-absorbierenden Benzotriazolverbindung der Formel

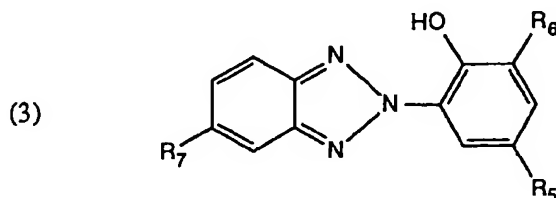


worin

R_5 Niederalkyl, R_6 Wasserstoff oder Niederalkyl und R_7 Wasserstoff, Chlor oder Methyl bedeutet und einer 2-Hydroxybenzophenonverbindung der Formel (2), in der R_1 C_1 - C_{14} Alkoxy oder Hydroxy und R_2 , R_3 und R_4 Wasserstoff bedeutet und als Komponente (b) ein Kondensationsprodukt von Formaldehyd mit einer aromatischen Sulfonsäure enthält.

EP 0 490 819 A1

21. Dispersion gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente (a) in Gemisch aus einer UV-absorbierenden Benzotriazolverbindung der Formel



worin

R₅ Niederalkyl, R₆ Wasserstoff oder Niederalkyl und R₇ Wasserstoff, Chlor oder Methyl bedeuten und einer 2-Hydroxybenzophenonverbindung der Formel (2), in der R₁ C₁-C₁₄Alkoxy oder Hydroxy und R₂, R₃ und R₄ Wasserstoff bedeutet und als Komponente (b) einen sauren Phosphorsäureester oder dessen Salz des Oxalkylierungsproduktes von 6 bis 30 Mol Ethylenoxid an 1 Mol 4-Nonylphenol, Dinonylphenol oder an 1 Mol einer Verbindung ist, die durch Anlagerung von 1 bis 3 Mol Styrol, α -Methylstyrol oder Vinyltoluol an 1 Mol Phenol, Kresol oder Xylenol hergestellt worden ist, enthält.

22. Dispersion gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie, bezogen auf die gesamte Dispersion,

5-50	Gewichtsprozent der Komponente (a),
2-18	Gewichtsprozent der Komponente (b),
0-10	Gewichtsprozent der Komponente (c),
0-5	Gewichtsprozent der Komponente (d),
0-8	Gewichtsprozent der weiteren, von der Komponente (b) verschiedenen anionischen Komponente,
0-8	Gewichtsprozent der weiteren, von Komponente (c) verschiedenen nichtionogenen Komponente,
0-1	Gewichtsprozent Antischaummittel
0-1	Gewichtsprozent Konsemmierungsmittel und
0-20	Gewichtsprozent Gefrierschutzmittel.

enthält.

23. Verwendung der wässrigen Dispersion gemäss einem der Ansprüche 1 bis 22 beim Färben von synthetischen Fasermaterialien, insbesondere Polyesterfasern oder säuremodifizierten Polyesterfasern.

24. Verfahren zum Färben von Synthefasern, vorzugsweise Polyesterfasern oder säuremodifizierte Polyesterfasern enthaltendem Textilmaterial mit Dispersionsfarbstoffen bzw. kationischen Farbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man dieses Material in Gegenwart einer wässrigen Dispersion aus einer Mischung einer Benzotriazolverbindung und einer 2-Hydroxybenzophenonverbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 20 färbt.

25. Das gemäss Anspruch 24 gefärbte Fasermaterial

EP 0 490 819 A1



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 81 0944

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y	EP-A-0 345 219 (CIBA) * das ganze Dokument *	1-25	D06P1/642 D06P1/651

Y	FR-A-2 546 544 (SANDOZ) * das ganze Dokument *	1-25	

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			D06P
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 10 FEBRUAR 1992	Prüfer DELZANT J-F.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 150 (04/92) (P0400)